



特許願

(A) 昭和49年 2月26日

(1.000) 特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称

排ガス浄化用ヘニカム

2. 発明者

住所(居所) 神奈川県横浜市旭区中沢町93-21

民名 姓 茂 先 第 釜 (ほか4名)

3. 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号

名義(氏名) (004) 旭硝子株式会社

代表者 山下秀明

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町6番地5号

第二岡田ビル 電話(03) 1894番

氏名 分理士(7179) 内田 明

(ほか1名)

明細書

1. 発明の名称

排ガス浄化用ヘニカム

2. 特許請求の範囲

特質的にはジルコンを主成分としてコージエライトを重量割合で10~50%を含むジルコン-コーゾエライト組成のもので、かつ熱膨張率が0.4%以下であり、構造的には薄壁で巡回形成された多孔のガス流通路を有する一体型のものでかつ該ガス流通路の流通方向に垂直な面の形状は三角形として構成されたものであることを特徴とする排ガス浄化用セラミックヘニカム

3. 発明の詳細を説明

本発明は自動車などによる排気ガスを浄化するため用いられるセラミックヘニカムに関するものである。

内燃機関の排ガス中には一酸化炭素、炭化水素などの有害成分が含まれており、一般の工業

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-114409

⑬公開日 昭50(1975) 9. 8

⑭特願昭 49-21902

⑯出願日 昭49(1974) 7. 26

審査請求 有 (全5頁)

序内整理番号 7305 4A

7161 41 6941 32

6518 4A

⑫日本分類

20(3)A/2

13(9)G/02

13(7)A/11

51 D/5

⑬Int.CI:

C04B 39/12

B32B 3/12

B01J 35/04

B01D 53/34

燃費の高ガスとともに大気汚染の原因となつており、公害防止の観点からこれらの有害成分の燃費化が必要であり、その一つとして燃費装置が最も有効なものと考えられている。

この内燃機関排ガス浄化用燃費では一般に板状燃費と一方向又は二方向に多数のガス流通路が貫通するよう複数で巡回形成されたヘニカム状の一体型燃費のいずれかが実用的なものとして知られており、なかでも著者は燃費ガスの圧損が小さいこと、振動下での耐摩耗性が高いこと、軽量かつ小型使用しうることなどの利点をもち有効視されている。

一方これら的一体型のヘニカムはその構造上板状物に比べて燃費率に対する抵抗性が十分でないため特質的に燃費吸収率の小さい低燃費のもので形成されねばならず、このことは必要な燃費性の面で好ましくない構造を受けているのが現状である。

本発明はこれらの短年の構成から、燃費性と燃費吸収性に優れた一体型の燃費用ヘニカム

ムを得ることを目的として総合的に種々研究した結果見い出されたもので、その社会上、工業上の価値は多大である。

即ち本発明は、材質的にはジルコンを主成分としてコージエライトを重量配合で10~30%含むジルコン-コーゾエライト組成のもので、かつ熱膨張率が0.45%以下であり、構造的には薄壁で複雑形のされた多段のガス流通路を有する一体型のものでかつ該ガス流通路の流通方向に垂直な面の形状は三角形として構成されたものであることを特徴とする排ガス均化用セラミックスヘニカムを提供するものである。

本発明におけるハニカムは、従来知られている材質の直切を過式、組合せと従来知られている直切の過式とこれらの両方を新規に組合せしめて、全体としてはこれまで実用的に何ら考慮され得なかつた構成としながら予想されない効果をもたらすこととの実験により実用的なものとして見い出されたものである。

材質的にこれまでこの種セラミックスヘニカム

発明者らは熱膨張率と耐熱衝撃性の問題は何らかの手段で解決しうるという確信のもとでまず材質的には熱膨張の高いものとしてジルコンを複数材の組合として選択した。

ジルコンを中心として、ジルコン単独成は確認したような他の材質との組み合せについて種々研究したところ、本発明の対象とする如き用途には材質的にやはり熱膨張率が0.45% (1000°C、以下同じ) 以下帶には0.4%以下でなければならぬことが分り、これにはジルコンにコーゾエライトを10~30% (重量)、以下同じ) 配合 (即ちジルコン80~70%にコーゾエライト10~30%) したものが耐熱性も充分で前記要件に合致することが見い出された。即ち、コーゾエライトが30%以上になると耐熱性が低下し、また10%以下など熱膨張率が大きくなってしまうのである。

ついでこの選定材質であつても実験にこれからハニカムを構成し、耐熱衝撃性の試験をしてみると満足すべき結果を得ることができなかつ

特開昭50-114409(2)

の組成として広く利用されているのは低膨胀の材質としてのコーゾエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$) であり、或は含リチウム・アルミニウムシリケート ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$) 或はスマライト ($3\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$) であり、またアルミナ、マグネシアムシリケート、ジルコン、シリコンカーバイドなどを使用される例としては知られている。

これらの材質のなかで実験に耐熱性の点でリチウム・アルミニウムシリケートは、またコーゾエライト以外は熱膨張率が大きく本質的に熱衝撃の影響を避け得ないという点でそれぞれ自動車排ガス均化用として不適で実用的には殆んど使用されていない。

また現在最も有用されているコーゾエライトにしても耐熱性の点で完全に保証されているものではなく、耐熱性という点からすれば最高以上の高強度ガスが何らかの原因により発生した場合構造的に破壊しえず問題を抱くことがある。この問題は材質の物理的性質からしてより熱膨張の高いものの使用でしか解決しえないので、本

た。この点でこのジルコン-コーゾエライト組成は物理的性質では満足ながらも実用的ではないもののように考えられたが、これを構造的方面からの改良で何うことができないかについてさらに種々検討を加え充てんガス流通路の形状が三角形のものとの組合せて解決しうることを可能としたものである。

発明者らによるハニカムの構造上からの構造に対する抵抗性の実験は計算機を使用して種々行われ、耐応力の大小は一定ハニカムのガス流通路の形状には関係がないが、ハニカムの構造に施設 (スリット) を予め設けておいた場合にはハニカムのガス流通路の形状 (いわゆれば構造で形成されたガス流通路の形状) により著しく異なることそして構造の発生を最も差し和するのはガス流通路の形状が三角形のものであることが見い出された。

この点を基礎の解説からジルコン-コーゾエライトにおける耐熱衝撃性の問題は、ハニカムの構造を構造三角形とすることにより解決され

るのでないかとの前提で構を試験したところ、本発明の目的と効果が達成されたのである。

種々研究の結果この効果はヘニカムの周囲に予め電極を設けておかないと達成され、実用的にはジルコン-コージエライトの組成でかつ構造的に形状が三角形であれば達成されることが見い出された。

これは実用的には予め電極を入れたヘニカムでなくとも（勿論予め電極を形成しておくことは好ましい）使用において何らかの予め設けた電極に相応するようなひび割れがヘニカムに生じて目的の効果がもたらされるからであろうと考えられる。

本発明のセラミックスヘニカムの典型的な例を第1図及び第2図で説明すると、1はヘニカム、2は三角形のガス流通路、3はジルコン-コーゾエライト組成からなる構成の厚壁、4は予め設けておくと特に好ましい電極（スリット）、5は外皮で、矢印はガスの流れる方向を示している。

形のヘニカム構造体は最後に焼成されるため、セラミックス粉末としては焼成により目的のジルコン-コーゾエライト組成を形成する原料調合などすることも出来るが目的とする低膨脹のものを得るにセラミックス成分としてのジルコン-コーゾエライト以外は可及的に少ないことが好ましい。

以下本発明をさらにより具体的に説明する。
〔本発明実施例〕

合成コーゾエライト粉末（200メッシュ以下）25重量部、ジルコン粉末（200メッシュ以下）75重量部、ポリスチレン25重量部を少量の可塑剤、滑剤とともに混合し、成形性のセラミックスラリーを調整した。この調整スラリーを多数の断面三角形状のスリットを有する成形型の間を押出しにより通過せしめ、得られた構造体を最高温度1400°Cで焼成次の図をヘニカムを得た。（第1図、第2図参照）

実施例1

・直徑(D)：50mm

ここでヘニカムの外形は円に限らず角円でも成は過度な角形でも効率よく、またガス流通路は一方向でなく二方向になるように流通路を互に組合せて形成したものであつてもよい。

本発明のヘニカムは、結合剤を含むセラミックスラリーを粉などの板状固体及び液化した固体に複数し、これらを互いにヘニカム状構造を形成するように複数し、焼結することによつて製造することも出来るが、この方法は厚さが不均一、流路形状を三角形にすることの困難さ、工場が複数などで不利であるため、押出し成形で製造するのが好ましい。押出し成形は所定のジルコン-コーゾエライト組成をもたらすジルコン粉末とコーゾエライト粉末とを主成分とするセラミックス粉末を必要に応じて加える適量の可塑剤や結合剤などをとともに混合して押出される時液化し可塑的に変形し、所定の型を通過後は可及的に速く固化してヘニカム状構造を維持しうるようにをつた材料から行うことができる。この場合、得られた流路三角

・厚壁の厚み：0.25mm

・ガス流通路を形成する三角形の一辺の長さ：20.8mm

・耐火性 1400°C

・熱膨脹率(at 1000°C) 0.33%

・ヤング率 1.55×10^8 kg/mm²

・ボアソン比 0.25

・中心部から外周部までの温度分布が $T(r) = -1.69r^2 + 413$ (C) となる条件下で構造体に発生した最大引張応力 (r=25mm) : 110kg/cm²

実施例2（実施例1のものの周囲に厚さ $\frac{6}{500}$ mm、長さ全長の3/4を中心軸方向に等間隔で6ヶ所形成したもの）

・最大引張応力 23kg/cm²

（その他の値は実施例1と同じ）

ついでこれらのヘニカムを高温振動試験（往復）にかけた結果は次の通りであつた。

結果

実施例1：試験時間 24hrs

試験結果 ヘヤー状態既々ヶ所

あるが、剥離なし

実験例2：試験時間 24 hrs

試験結果 損傷全くなし

(注)

得られたセラミックスヘルムを弹性部材を介して金属管内側にセットし、この保持装置を300 Nの張力を下にたらし、ヘルムの壳体内に400℃で5分、200℃で5分（400℃で200℃になるまで5分）を1サイクルとする繰り返しを与えるガスを連續的に吹いた。

これらの結果から明らかのように正三角形構造は、構をいれることによつて発生する最大引張応力は非常に減少せしめることができあり、構なしの場合でも外周より近づくにクラックが発生しても構をいれたと同じ構造が得られ、そのクラックがさらに伸展しにくい状態となつたことを示している。

実験例3

実験例1、2においてジルコンとコージエライトの配合割合を組み変えて同様の構造のヘルムを製造した。これらの耐熱性、成形速度、最大引張応力及び高強度試験結果を示すと次の通りである。（△、▲は実験例1に相当する構のないもの、△は実験例2に相当する構のあるものをそれぞれ示す）

	耐熱性 (C) ($\Delta \pm 1000^\circ\text{C}$)	熱膨脹率 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	最大引張応力 (kg/cm ²)	高強度試験結果 (40°C) (試験時間24 hrs)
ジルコン 80% コーゼライト 20%	1700°C以上	0.39	130	ヘヤークラック無ヶ所 るも損傷無なし
				△ 損傷全くなし
ジルコン 85% コーゼライト 15%	1700°C以上	0.41	137	ヘヤークラック無ヶ所 るも損傷無なし
				△ 損傷全くなし
ジルコン 75% コーゼライト 25%	1700°C以上	0.42	136	損傷全くなし
ムライト 85%	1700°C以上	0.42	85	損傷全くなし

以上実験例1～3の結果を総合的に判断する

ヒジルコン70～85%、コーゼライト30～15%のものが最適である。

（各温度で5分間保持して、軟化変形しない最高温度を示す。）

【比較例】

比較例1

同じ構造のものを構々のセラミックスヘルムの組合せで製造したものとの配合とそれらの耐熱性、成形速度、高強度試験結果を次に示す。

	耐熱性 (C) ($\Delta \pm 1000^\circ\text{C}$)	熱膨脹率 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	高強度試験結果 (40°C) (試験時間24 hrs)
ジルコン 95% コーゼライト 5%	1700°C以上	0.46	クラックが数ヶ所発生、一部のクラックは中心部まで達する。
ジルコン 65% コーゼライト 35%	1550°C	0.28	損傷全くなし
ジルコン 70% ムライト 30%	1700°C以上	0.51	クラックが数ヶ所発生、一部発生
ジルコン 70% アルミニウム 30%	1350°C	0.25	損傷全くなし
ムライト 80% コーゼライト 20%	1700°C以上	0.52	クラックが数ヶ所発生、一部発生
ムライト 80% アルミニウム 20%	1350°C	0.28	損傷全くなし

比較例2

実験例1と同じセラミックスマトリックスから同様の押出し法により構造の厚みが約0.25 mmで、断面形状が正方形と正六角形のヘルム構造体/032E-A（外径：円柱、直径：50%）をこの構造体Aの周囲に実験例1と同様のスリットを形成した構造体Bを得た。ただし、正方形、正六角形ともに実験例1、2の正三角形のものと飛行力学的表面成形を等しくするために正方形のガス流路の一辺を1.8 mm、正六角形については1.03 mmとした。

これらの構造体の前記最大引張応力及び高強度試験結果を示すところの通りであつた。

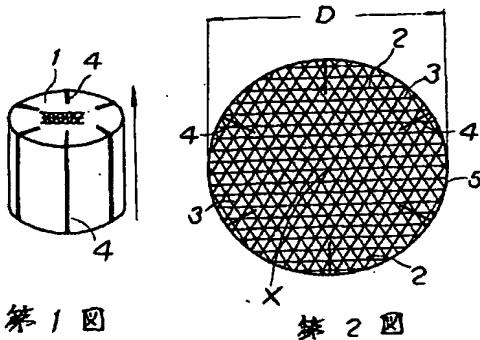
	最大引張応力 (kg/cm ²)	高強度試験結果 (40°C) (36時間)
正方形 A	10.6	中心部に達する0.25 mmと1ヶ所とヘヤークラックが1ヶ所発生した。
正方形 B	7.8	端部よりヘヤークラックが2ヶ所発生した。
正六角形 A	13.0	端部のクラック発生し、一部は脱離した。
正六角形 B	11.8	同上

これらの結果は正方形、六角形のガス通路形状のヘニカムは、水を入れても外周に生じる引張応力の緩和はそれほど期待できない。これはまた外周からクラックが発生した場合には、さらにそのクラックが伸展しうる可能性が高いことを意味している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明ヘニカムの斜視的説明図、第2図は第1図を平面からみたやや拡大された説明図をそれぞれ示す。

図面にて、1はヘニカム、2は三角形のガス通路、3はジルコンコーニエライト板式からなる材質の壁面、4は予め設けておくと好きなストリットをそれぞれ示している。



第1図

第2図

代理人 内田 明
代理人 萩原 亮一

5.添附書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 委任状 1通

6.前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

- 住所 神奈川県横浜市保土谷区新井町583-44
氏名 加藤泰三
住所 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷62
氏名 高畠清夫
住所 神奈川県横浜市神奈川区三枝町545
氏名 森下智弘
住所 神奈川県横浜市港區鶴ヶ峰2-59-1
氏名 武田謙二郎

(2) 代理人

- 住所 東京都港区芝西久保桜川町6番地5号
第二内田ビル
氏名 弁理士(7284) 萩原亮一